

# 排放管道中重金屬檢測方法

中華民國九十年三月八日（90）環署檢字第 14190 號公告

自中華民國九十年九月八日起實施

NIEA A302.70C

## 一、方法概要

樣品從污染源以等速吸引方式採樣，粒狀物由採樣管及濾紙收集，並以酸化過氧化氫（分析包含汞在內之待測金屬）及酸化高錳酸鉀（只分析汞）溶液收集氣態部份。收集之樣品經消化並取適當量以冷蒸氣原子吸收光譜儀（CVAAS）測定汞；以感應耦合電漿光譜分析儀（ICP — AES）或火焰式原子吸收光譜儀（AAS）測定銻（Sb）、砷（As）、鋇（Ba）、鉍（Be）、鎘（Cd）、鉻（Cr）、鈷（Co）、銅（Cu）、鉛（Pb）、錳（Mn）、鎳（Ni）、磷（P）、硒（Se）、銀（Ag）、鉈（Tl）以及鋅（Zn）。分析銻（Sb）、砷（As）、鎘（Cd）、鈷（Co）、鉛（Pb）、硒（Se）及鉈（Tl）等金屬時，若 ICP — AES 之靈敏度不能滿足需求時，則可改以更靈敏之石墨爐式原子吸收光譜儀（GFAAS）進行測定。若煙道排氣之偵測極限足可符合檢測需求目標時，則可單獨使用火焰式原子吸收光譜儀分析所有的金屬元素，同樣地亦可使用感應耦合電漿質譜分析儀（ICP — MS）分析銻、砷、鋇、鉍、鎘、鉻、鈷、銅、鉛、錳、鎳、磷、鉈及鋅等金屬。

## 二、適用範圍

本方法適用於排放管道之銻、砷、鋇、鉍、鎘、鉻、鈷、銅、鉛、錳、汞、鎳、磷、硒、銀、鉈以及鋅等金屬元素之排放檢測。待測元素之濃度適用範圍介於  $\text{ng} / \text{mL}$  至  $\mu\text{g} / \text{mL}$  之間。當砷、鉻或鉛的濃度約大於  $50 \mu\text{g} / \text{mL}$  時，待測物濃度應稀釋至上述濃度範圍或者更低。若鎘濃度約大於  $20 \mu\text{g} / \text{mL}$  時，分析濃度應稀釋至上述濃度範圍。

### （一）分析偵測極限

1. ICP — AES 分析的偵測極限（根據 Method 6010 於 EPA 出版之 SW — 846 第三版（November 1986）包括 I，II，IIA，及 IIB 更新版，以及 §60.17（i）中的參考文獻所述）大致

為：

表一、ICP — AES 分析偵測極限

Sb : 32ng/mL	As : 53ng/mL	Ba : 2ng/mL	Be : 0.3ng/mL
Cd : 4ng/mL	Cr : 7ng/mL	Co : 7ng/mL	Cu : 6ng/mL
Pb : 42ng/mL	Mn : 2ng/mL	Ni : 15ng/mL	P : 75ng/mL
Se : 75ng/mL	Ag : 7ng/mL	Tl : 40ng/mL	Zn : 2ng/mL

而 ICP — MS 的偵測極限（根據 Method 6020 於 EPA 出版之 SW — 846）大致上較 ICP — AES 低 10 倍或更多。而 Be 則低 3 倍左右。真實樣品之分析偵測極限依樣品的種類而定，且受樣品基質的影響。

2. 火焰式原子吸收光譜儀的偵測極限（根據 SW — 846，Method 7000 系列）大致為：

表二、火焰式原子吸收光譜儀偵測極限

Sb : 200ng/mL	As : 2 ng/mL	Ba : 100ng/mL	Be : 5ng/mL
Cd : 5ng/mL	Cr : 50ng/mL	Co : 50ng/mL	Cu : 20ng/mL
Pb : 100ng/mL	Mn : 10ng/mL	Ni : 40ng/mL	Zn : 5ng/mL
Se : 2ng/mL	Ag : 10ng/mL	Tl : 100ng/mL	

3. 以冷蒸氣原子吸收光譜儀分析 Hg 的偵測極限（取出部份消化後之體積進行 Hg 的分析）大致介於 0.02 ~ 0.2 ng / mL，視使用的儀器機型而定。
4. 石墨爐式原子吸收光譜儀較火焰式原子吸收光譜儀能改善其偵測極限，如下所示：

表三、石墨爐式原子吸收光譜儀偵測極限

Sb : 3 ng/mL	As : 1 ng/mL	Be : 0.2 ng/mL	Cd : 0.1 ng/mL	Cr : 1 ng/mL
Co : 1 ng/mL	Pb : 1 ng/mL	Se : 2 ng/mL	Tl : 1 ng/mL	

## (二) 煙道排氣樣品的偵測極限

1. 為了檢驗計畫目的，煙道排氣樣品的偵測極限可藉由下列資訊建立之：(1) 利用此方法所描述的程序；(2) Section 2.2 及 EPA 出版之 SW — 846 第三版 (November 1986) 包括 I，II，IIA，及 IIB 更新版之偵測極限，以及 § 60.17 (i) 中的參考文獻所述；(3) 將採樣所收集的樣品分為前半段 300 mL (Analytical Fraction 1) 及後半段 150 mL (Analytical Fraction 2A) 及 (4) 煙道排氣樣品體積  $1.25 \text{ m}^3$ 。依據上述情形的描述，有關於煙道排氣樣品的偵測極限列於表四。可由 Eq 29 — 1 計算得出。

$$A \times \frac{B}{C} = D \dots\dots\dots \text{Eq. 29-1}$$

其中 A = 分析的偵測極限， $\mu\text{g} / \text{mL}$ 。

B = 在分析前所取出的已消化樣品體積，mL。

C = 所採集的煙道排氣樣品體積， $\text{dm}^3$ 。

D = 煙道排氣樣品的偵測極限， $\mu\text{g} / \text{m}^3$ 。

2. 為了確保分析過程中有最理想的精密 / 解析度，待測金屬濃度應是其偵測極限的 10 倍以上。若在一些特定情況下及在非常小心的分析程序中，待測金屬的濃度大致可放寬至偵測極限的 3 倍左右，而不至於影響分析的精密度。針對每一個污染排放源之檢測，每一金屬樣品分析應執行重覆分析、標準添加、連續稀釋或者是基質添加等程序，以確保分析資料的品質。
3. 實際煙道排氣樣品的偵測極限是依據現場採樣參數及分析結果決定之。如有需要，可針對特定的檢測，改善表四所列的偵測極限。改善之道包括增加煙道排氣樣品的體積、減少消化後樣品的總體積及改善分析的偵測極限或者上述任何 3 種的組合。針對濃度非常低的 Hg 而言，可在分析時的取樣體積作選擇，例如取 10 mL 較取 1 mL 的分析樣品，煙道排氣樣品的偵測極限能改善 10 倍。

(1) 一般而言，1 小時的採樣時間可收集的煙道排氣體積大約為  $1.25 \text{ m}^3$ ，如果採樣時間增加至 4 小時則採樣體積

為  $5 \text{ m}^3$ 。煙道排氣樣品的偵測極限可改善 4 倍（相較於表四所示而言）。

- (2) 假設所有的樣品均被消化，則 " Analytical Fraction 1 " 的最終體積為 300 mL，而 " Analytical Fraction 2A " 的最終體積為 150 mL。如果 " Analytical Fraction 1 " 的體積由 300 mL 改為 30 mL，則煙道排氣樣品的偵測極限可降低 10 倍；若 " Analytical Fraction 2A " 的體積由 150 mL 改為 25 mL，則煙道排氣樣品的偵測極限可降低 6 倍。當進行樣品分析時（尤其是當樣品濃縮至低於原樣品體積時），有必要檢查基質效應。當 " Analytical Fraction 1 及 2A " 的體積分別低於 30 mL 及 25 mL 時，殘留物可能再溶解而增加干擾，使至無法忍受的程度。
- (3) 若同時針對 (1) 及 (2) 所描述的方式對樣品進行修正，則降低的效果是相乘的。例如，增加 4 倍的煙道採樣體積且 " Analytical Fraction 1 " 與 " Analytical Fraction 2A " 取樣體積減少 6 倍時，則煙道排氣樣品的偵測極限可降低 24 倍。

### 三、干擾

以 ICP — AES 分析砷、鎘及鉻時，鐵可能會造成光譜干擾；而以 ICP — AES 分析砷、鉛時，鋁會造成光譜干擾。這些干擾一般都可經由稀釋分析樣品來降低，但是樣品之稀釋可能會提升排放管道內樣品的偵測極限。利用背景及重覆干擾的校正方法，可以降低光譜干擾。有關 AAS 之干擾問題可參照 NIEA W303.50T、NIEA W330.50A 及 NIEA W306.50A 之說明。

### 四、設備

#### (一) 採樣組合

本方法採用之採樣組裝如圖一所示，也可採用商業化組合式設備，各組件說明如下：

##### 1. 吸氣嘴

吸氣嘴應由石英或硼矽玻璃材質製成，或亦可使用可避免污染及不干擾樣品的材質。尖端變細長部位之角度應為  $30^\circ$ ，且角度改變應在管之外壁，以保持吸氣嘴內徑不變。吸氣嘴之設計應為鈎鉤型或胳膊型，而吸氣嘴口徑之選用與氣流速度及採樣體積有關，應備妥適用於等速吸引採樣之吸氣嘴尺寸。

## 2. 採樣管

採樣管內管需為石英、硼矽玻璃材質。採樣管內的金屬套環最好換成塑膠配件如鐵氟龍及聚丙烯等材質以避免污染，亦可使用由整組式的玻璃組件製成的採樣內管。採樣管外套則為不銹鋼或同級材質以包覆採樣管及加熱系統，採樣管加熱系統需可維持採樣管內樣品溫度為  $120 \pm 14^\circ\text{C}$ ，同時並有熱電偶顯示溫度。

## 3. 濾紙固定器

濾紙固定器由硼矽玻璃製成，並有正壓式密封以防止漏氣，於採樣期間須加熱維持溫度於  $120 \pm 14^\circ\text{C}$  內，並有熱電偶顯示溫度。

## 4. 鐵氟龍膠帶

必要時，可用以覆蓋開口及聯接處。

## 5. 冷凝系統

冷凝系統可用以收集氣態之金屬，並量測排放管道中排氣之水汽含量。冷凝系統主要是由氣密之光滑玻璃或無污染的管件串聯四至七個衝擊瓶所組成。第一個衝擊瓶當作水汽捕捉器。第二個衝擊瓶為具有標準噴口的 Greenburg Smith 衝擊瓶，第三、第四、第五及第六個衝擊瓶則為 Greenburg Smith 型式之修正衝擊瓶（其吸收管末端應改為內徑 13 mm 及距吸收瓶底部 13 mm 之玻璃管）。將精確至  $1^\circ\text{C}$  ( $2^\circ\text{F}$ ) 的溫度計置於最後一個衝擊瓶的出口。如果不作汞之檢測，可免除第四第五及第六個衝擊瓶。

## 6. 量測系統

(1) 皮托管及壓差計：參照 NIEA A807.70C 之規定。

(2) 由真空幫浦、溫度計（誤差  $\pm 3^{\circ}\text{C}$  以內）、乾式流量計（準確度 2 % 以內）及其它相關設備組合而成，相關設備如圖一所示。

#### 7. 決定氣體密度之設備

決定排放管道中排氣流量及其分子量、含水率等設備，用以測定排放管道中排氣流速與靜壓、排放管道排氣溫度、排放管道排氣組成及冷凝水重量。

(二) 樣品的回收。必須能符合 EPA Method 5, USA, Section 6.2.1 至 6.2.8 中所述（包括採樣管內管及採樣管的吸氣嘴刷、清洗瓶、樣品儲存槽、培養皿、量筒、橡膠製的刮勺及玻璃漏斗），如同下列的敘述。

1. 由非金屬製成的採樣管內管及採樣管吸氣嘴刷。其目的在於將前半段採樣組合所收集的物質回收。
2. 樣品儲存槽。 $\text{KMnO}_4$  的樣品及樣品空白，應使用具有鐵氟龍封口（以避免和瓶內的易氧化溶液反應）以及體積為 500 — 1000 mL 的玻璃瓶儲存。而其他種類的樣品則用由玻璃或聚丙烯製成的瓶體儲存。
3. 量筒。由玻璃製成。
4. 漏斗。由玻璃製成。
5. 標籤。標示樣品用。
6. 聚丙烯製成的鑷子及塑膠手套。以便從採樣組合的濾紙固定器上將濾紙取下。

#### (三) 樣品製備

1. 量瓶。1000 mL，250 mL，100 mL 用以製備標準液及稀釋樣品。
2. 量筒。
3. 高壓分解釜（Pressure Bomb）或微波消化裝置用以樣品之消化。

4. 燒杯及錶玻璃。具有錶玻璃覆蓋之燒杯 (250 mL)，用於樣品之消化。
5. 燒杯架及夾子。
6. 過濾漏斗。用以支撐濾紙。
7. 可丟棄式的滴定管及吸球。
8. 定量吸管。
9. 分析天平。可精稱至 0.01 mg。
10. 微波式或傳統烘箱，可設定在特定功率或溫度下加熱樣品。
11. 加熱板。

#### (四) 樣品分析

##### 1. 原子吸收光譜儀

- (1) 石墨爐式之附屬設備：參照 NIEA W303.50T 第四章之說明。
- (2) 冷蒸氣汞分析之附屬設備：參照 NIEA W330.50A 第四章之說明。

##### 2. 感應耦合電漿光譜分析儀：參照 NIEA W311.50B。

##### 3. 感應耦合電漿質譜分析儀。

### 五、試劑

#### (一) 採樣程序

##### 1. 濾紙

濾紙應不含有機黏合劑，其對於每一種待測金屬之含量應低於  $0.20 \mu\text{g} / \text{cm}^2$  ( $1.3 \mu\text{g} / \text{in}^2$ )。如製造商未提供濾紙的金屬含量，在進行採樣前需對每一個待測金屬作濾紙空白分析。本方法使用石英纖維濾紙，亦可使用玻璃纖維濾紙。濾紙必須對  $0.3 \mu\text{m}$  微粒具 99.95 % 以上之收集效率。

2. 試劑水。待測金屬含量應低於 1 ng / mL。必要時，可在採樣前對其待測金屬含量作分析。
3. 濃硝酸。Baker Instra — 分析級或同等級。
4. 濃鹽酸。Baker Instra — 分析級或同等級。
5. 過氧化氫[ 10 % (V / V) ]。
6. 高錳酸鉀。
7. 濃硫酸。
8. 矽膠及碎冰塊。

## (二) 採樣前之試劑準備

1. 硝酸／過氧化氫吸收液 (5 % 硝酸及 10 % 過氧化氫)

小心地邊攪拌並加入 50 mL 的濃硝酸至含有 500 mL 試劑水的 1000 mL 量瓶中，然後邊攪拌並加入 333 mL 的 30 % 過氧化氫，並加試劑水稀釋至 1000 mL。本試液對每一待測金屬之含量應低於 2 ng / mL。

2. 酸化高錳酸鉀吸收液[ 4 % (W / V) 高錳酸鉀，10 % (V / V) 硫酸 ]

(每批次採樣前準備，惟需隨時檢查有無變色)

小心地邊攪拌並加入 100 mL 之濃硫酸至含有 800 mL 的試劑水中然後加試劑水至 1000 mL，則此試液為 10 % (V / V) 的硫酸。將 40.0 g 的高錳酸鉀溶入上述之 10 % (V / V) 的硫酸試液中，再小心加入 10 % 之硫酸至 1000 mL。將上述試液儲存於玻璃瓶中以避免分解。本試液之汞含量應低於 2 ng / mL。注意：為了避免高錳酸鉀試液自我催化分解，需將試液以 Whatman 541 濾紙過濾。由於高錳酸鉀可能和酸反應所以會有壓力積蓄於高錳酸鉀之酸性溶液儲存瓶中，所以儲存瓶不能完全注滿而且必須將過多之壓力洩出以避免爆炸。儲存瓶必須排氣，但在排氣過程中應避免污染，可在容器的蓋子上及鐵氟龍內襯鑽 NO. 70 — 72 之鑽孔。



### 3. 硝酸 (0.1 N)

小心地邊攪拌並加入 6.3 mL 之硝酸 (70 %) 至含有 900 mL 試劑水的 1000 mL 量瓶中，再加試劑水稀釋至 1000 mL 並混合均勻。本試液對每一待測金屬含量應低於 2 ng / mL。

### 4. 鹽酸 (8 N)

小心地邊攪拌並加入 690 mL 之鹽酸至含有 250 mL 試劑水的 1000 mL 量瓶中，以試劑水稀釋至 1000 mL 並混合均勻。本試液之汞含量應低於 2 ng / mL。

## (三) 玻璃製品清潔液

1. 濃硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )。Fisher ACS grade 或同等級。
2. 試劑水。比電阻  $\geq 16 \text{ M}\Omega - \text{cm}$ 。
3. 硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) [ 10% (V / V) ]。一邊攪拌並加入 500 mL 的濃硝酸至含 4000 mL 試劑水的量瓶中，以試劑水稀釋至 5000 mL，並混合均勻。本試液對每一待測金屬含量應低於 2 ng / mL。

## (四) 樣品消化

1. 濃鹽酸 (HCL)。
2. 濃氫氟酸 (HF)。
3. 濃硝酸。Baker Instra — 分析級或同等級。
4. 硝酸 [ 50 % (V / V) ]。一邊攪拌並加入 125 mL 的濃硝酸至含 100 mL 試劑水的量瓶中，以試劑水稀釋至 250 mL。並混合均勻。本試液對每一待測金屬含量應低於 2 ng / mL。
5. 硝酸 [ 5 % (V / V) ]。一邊攪拌並加入 50 mL 的濃硝酸至含 800 mL 試劑水的量瓶中，以試劑水稀釋至 1000 mL，並混合均勻。本試液對每一待測金屬含量應低於 2 ng / mL。
6. 試劑水。比電阻  $\geq 16 \text{ M}\Omega - \text{cm}$ 。
7. 氯化鈉及硫酸羥胺溶液。配製方法參照 NIEA W330.50A 之五、

(十)。

8. 氯化亞錫離子溶液。配製方法參照 NIEA W330.50A 之五、(十一)。

9. 高錳酸鉀[ 5 % (W / V) ]。

10. 濃硫酸。

11. 過硫酸鉀[ 5 % (W / V) ]。

12. Whatman 40 及 541 型號的濾紙或同等級。用以過濾已消化之樣品。

#### (五) 樣品分析

##### 1. 金屬儲備溶液

包括汞、鉛、砷、鎘、鉻、銻、鋇、鉍、鈷、銅、錳、鎳、磷、硒、銀、鉍、鋅、鋁及鐵之標準品 (AAS Grade)，其濃度均為 1000  $\mu\text{g} / \text{mL}$ 。可使用經確認之市售 1000  $\mu\text{g} / \text{mL}$  標準溶液。

##### 2. 汞的標準品及品質管制樣品

(1) 每週準備 10  $\mu\text{g} / \text{mL}$  之汞中間標準品，其方法如下：將 5 mL 1000  $\mu\text{g} / \text{mL}$  的汞溶液注入 500 mL 的量瓶中，並加入 20 mL 的 15 % 的硝酸，再以試劑水稀釋至 500 mL 並混合均勻即完成。

(2) 每天準備 200 ng / mL 之汞工作標準品，其方法如下：加入 5 mL 10  $\mu\text{g} / \text{mL}$  的汞中間標準品至 250 mL 的量瓶中，並加入 5 mL 4 % 的高錳酸鉀及 5 mL 15 % 的硝酸再加試劑水稀釋至 250 mL 並混合均勻即完成。

(3) 準備五種不同濃度之汞工作標準品 (200 ng / mL) 和空白試劑以利製成檢量線。上述樣品應分別為 0，1.0，2.0，3.0，4.0，5.0 mL 的工作標準溶液，其分別又含 0、200、400、600、800 及 1000 ng 的汞。另外配置 10  $\mu\text{g} / \text{mL}$  的汞中間標準品以製備品質管制樣品並將其稀釋至檢量線範圍內。

### 3. ICP 標準品及品質管制樣品

- (1) ICP 的校正標準品可以 4 個混合標準試液組成如下：

ICP 檢測之混合標準試液

試 液	元 素
I	砷，鉍，鎘，錳，鉛，硒，鋅
II	鋇，鈷，銅，鐵
III	鋁，鉻，鎳
IV	銀，磷，銻，鉈

將含有 1000  $\mu\text{g} / \text{mL}$  的標準試液以 5 % 的硝酸稀釋成不同濃度之標準品。

- (2) 另外製備品管樣品。其方法是添加已知量的待測金屬（在檢量線中間值範圍）於 5 % 硝酸溶液中。建議將鋁、鉻及鉛的配置液濃度定為 25  $\mu\text{g} / \text{mL}$ ，鐵為 15  $\mu\text{g} / \text{mL}$ ，其他元素則為 10  $\mu\text{g} / \text{mL}$ 。金屬含量低於 1  $\mu\text{g} / \text{mL}$  的標準品需每日準備。而金屬含量高於 1  $\mu\text{g} / \text{mL}$  的標準品則可維持 1 至 2 週。

4. GFAAS 標準品。對銻、砷、鎘、鈷、鉛、硒及鉈。加入 1 mL 之 1000  $\mu\text{g} / \text{mL}$  標準品至 100 mL 的量瓶中並加 10 % 的硝酸稀釋至 100 mL，製備成 10  $\mu\text{g} / \text{mL}$  之標準品。對 GFAAS 之分析而言，需注意標準溶液與樣品溶液基質的匹配性。以製備 100 ng / mL 的標準溶液為例，將 1 mL 之 10  $\mu\text{g} / \text{mL}$  標準品加至 100 mL 的量瓶中，加入適當之基質成分，最後再稀釋至 100 mL。使用至少五個標準品製作檢量線，建議濃度為 0、10、50、75、及 100 ng / mL。將 10  $\mu\text{g} / \text{mL}$  標準品稀釋至樣品的允許範圍內，作為單獨的品質管制樣品。任一金屬含量低於 1  $\mu\text{g} / \text{mL}$  的標準品需每日準備。而金屬含量多於 1  $\mu\text{g} / \text{mL}$  的標準品可維持 1 至 2 週。

## 5. 基質修飾劑

- (1) 硝酸鎳  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [ 1 % (V / V) ] : 將 4.956 g 的硝酸鎳或其他合適的鎳化合物溶解至含有 50 mL 試劑水的 100 mL 量瓶中，並加試劑水稀釋至 100 mL。
- (2) 硝酸鎳  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [ 0.1 % (V / V) ] : 將 10 mL 的 1 % 硝酸鎳用試劑水稀釋至 100 mL。以 GFAAS 分析砷時，注入等量的樣品及修飾劑溶液進行測定。
- (3) 鐳 (La) : 小心地將 0.5864 g 的氧化鐳 ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) 溶入 10 mL 的濃硝酸中，並加入 50 mL 的試劑水，再用試劑水稀釋至 100 mL 並混合均勻。以 GFAAS 分析鉛時，注入等量的樣品及修飾劑溶液進行測定。

## 六、採樣及保存

### (一) 採樣步驟

由於本方法相當複雜，所以採樣及分析人員必須對本方法所述之各測試程序（如污染源採樣）、試劑的製備、樣品的處理、儀器的使用及操作、計算及分析、報告等都需要有良好的訓練及充足的經驗，才能夠獲致可靠的結果。

#### 1. 清潔玻璃器皿

用熱水清洗所有採樣組合中的玻璃器皿再用熱的肥皂水刷洗，然後用自來水清洗玻璃器皿 3 次，再以試劑水清洗 3 次，接下來將玻璃器皿浸泡在含有 10 % (V / V) 的硝酸溶液中至少四小時，再以試劑水清洗 3 次，最後再用丙酮清洗後風乾之並將所有玻璃開口覆蓋以避免污染。

#### 2. 採樣前決定事項

- (1) 測定孔位置：正常測定孔應選在離擾流處下游 8 倍管道直徑及上游 2 倍管道直徑以上位置，無法依上述設置時，則至少應在下游 1.5 至 8 倍

及上游 0.5 至 2 倍處。

(2) 採樣點數目：參考 NIEA A101.7 譯之六、(二)、3 之規定。

(3) 排氣組成及含水率之測定：參考 NIEA A101.7 譯或其他適當方法，另外以皮托管測各採樣點之皮托管速度壓差 ( $\Delta P$ )，配合排氣組成、含水率、排氣溫度、排氣絕對壓力等數據求得排氣速度，以選擇適當內徑吸氣嘴。有關含水率之測定建議參考 US EPA Method 4，總採氣體積至少 0.60 立方公尺 (標準狀態下)，同時採氣流率不得超過 0.021 立方公尺 / 分鐘，其計算含水率之公式如下：

$$V_{wc}(std) = \frac{(W_{fc} - W_{ic})RT_{std}}{P_{std}M_w} = K1(V_f - V_i)$$

$$K1 = 0.001333 \text{ m}^3 / \text{mL}$$

$$V_{wsg}(std) = \frac{(W_f - W_i)RT_{std}}{P_{std}M_w K2} = K3(W_f - W_i)$$

$$K2 = 1.0 \text{ g} / \text{g}$$

$$K3 = 0.001335 \text{ m}^3 / \text{g}$$

$$V_m(std) = \frac{V_m Y P_m T_{std}}{P_{std} T_m} = K4' Y \frac{V_m P_m}{T_m}$$

$$K4' = 0.3855 \text{ }^\circ\text{K} / \text{mm}$$

$$B_{ws} = \frac{V_{wc}(std) + V_{wsg}(std)}{V_{wc}(std) + V_{wsg}(std) + V_m(std)}$$

專用語：

$B_{ws}$  = 排氣中含水率，以體積表示。

$M_w$  = 水分子量，18.0 g / g - mole

$P_{std}$  = 標準絕對壓力，760 mm Hg

$R$  = 理想氣體常數， $0.06236 \text{ (mm Hg) (m}^3\text{) / (g - mole) (}^\circ\text{K)}$

$P_m$  = 乾式氣體流量計之絕對壓力，mm Hg

$T_m$  = 氣體流量計之絕對溫度， $^\circ\text{K}$

$T_{std}$  = 標準絕對溫度，293  $^\circ\text{K}$

$W_{ic}$  = 最初冷凝水重量，g

$W_{fc}$  = 最終冷凝水重量，g

$V_m$  = 乾式氣體流量計所測量乾氣體體積， $\text{m}^3$  (dcm)

$V_m(\text{std})$  = 乾式氣體流量計所測量乾氣體體積修正為標準狀態， $\text{m}^3$  (dscm)

$V_{wc}(\text{std})$  = 衝擊瓶收集到所有冷凝水體積修正為標準狀態， $\text{m}^3$  (scm)

$V_{wsg}(\text{std})$  = 矽膠收集到所有水體積修正為標準狀態， $\text{m}^3$  (scm)

$W_f$  = 最終矽膠加衝擊瓶之重量，g

$W_i$  = 最初矽膠加衝擊瓶之重量，g

$Y$  = 乾式氣體流量計校正因子

$\rho_w$  = 水密度，0.9982 g / mL

(4) 採樣時間請參考 U.S. EPA Method 5 8.2.4 ~ 8.2.6。

### 3. 組裝採樣準備

(1) 採樣組合的組裝如圖一所示。將 100 mL 的硝酸／過氧化氫（本法之六、(一)、1）注入第二及第三個衝擊瓶（圖一），並將 100 mL 的酸化高

錳酸鉀吸收液（本法之六、（一）、2）置入第五及第六個衝擊瓶（圖一），200 至 300 g 的矽膠充填至最後一個衝擊瓶。

（2）視污染源的狀況，如果衝擊瓶內收集到的水汽體積低於 100 mL 可將第一個空的衝擊瓶移除。

（3）如果不作汞的分析可免除第四、第五及第六個衝擊瓶（如圖一）。

（4）確定採樣組合無漏氣的現象，可使用鐵氟龍膠帶或其他不會造成污染的材料代替矽氧油脂（silicone grease）。注意：操作時要盡量避免採樣組合的污染。分析錳的樣品時，要避免酸化高錳酸鉀接觸到裝有樣品以備錳分析的玻璃器皿，並且要避免酸化過氧化氫和酸化高錳酸鉀混合。

#### 4. 測漏程序

參考 NIEA A807.70C 六、（一）、4 之規定。

#### 5. 採樣組合的操作

參考 NIEA A807.70C 六、（一）、5 之規定。當進行汞的採樣時，若有必要維持最後一個內裝高錳酸鉀衝擊瓶所要求的顏色時，可以參考 Method 101A Section 7.1.1，40 CFR part 61 Appendix 的程序。

### （二）樣品回收步驟

1. 採樣結束，採樣管應先冷卻再進行樣品的回收，清除所有採樣管吸氣嘴前端的粒狀物質，再將蓋子蓋上以避免粒狀物的散失及外界雜質的混入。採樣組合冷卻後不要將採樣管的前端蓋的太緊，以避免造成負壓使得衝擊瓶的液體引流至濾紙上。

2. 在拆卸採樣組合時可從最後一個衝擊瓶上將連接管鬆開並將衝擊瓶蓋上，再將濾紙固定器的出口及衝擊瓶的入口蓋上。可使用未污染的瓶蓋如毛玻璃栓、塑膠蓋或鐵氟龍膠帶來蓋緊開口。

3. 將採樣管和衝擊瓶濾紙移至乾淨並可避免風吹的位置以防受污染或造成樣品的漏失。檢查採樣組合是否有不正常的情況，特別小心確認所有要回收的樣品不受污染。樣品的回收及處置可參考圖二。

4. 1 號儲存容器（濾紙樣品）

小心地用酸洗過的鑷子（聚丙烯製成）或用鐵氟龍包覆的鑷子及手套（用水洗過並風乾），將濾紙從固定器中移開，小心不要將濾紙內的濾餅漏出。然後用乾的尼龍刷（酸洗過的）將濾紙上任何微粒物質以及附著在濾紙固定器夾的濾紙纖維移至貼上標籤的培養皿中，在回收樣品時不可使用金屬製品。最後再將貼上標籤的培養皿容器以封條封好。

5. 2 號樣品儲存容器（丙酮清洗液）

只有再進行粒狀物檢測時才需進行此項程序。以總量 100 mL 的丙酮清洗吸氣嘴及採樣管之套環、採樣管內管以及濾紙固定器的前半段，以回收採樣管內之粒狀物及吸氣嘴上的冷凝物，此時不要讓採樣管外側附著之灰塵污染到樣品。上述 100 mL 的丙酮主要是用以配合隨後空白實驗的修正程序。當實驗室的主管允許時亦可用蒸餾水替代丙酮清洗，並保留試劑水樣空白。

（1）小心地將採樣管的吸氣嘴移開並用洗瓶（裝有丙酮）及非金屬的刷子清洗內部的表面。一直用刷子刷到看不見粒狀物為止，最後再用丙酮清洗一次。

（2）同樣地用丙酮沖洗並刷洗接觸到樣品的採樣管墊片之內緣直到看不見粒狀物為止。當丙酮從採樣管頂端注入沖洗時，可將採樣管傾斜或轉動，使採樣管內管的所有表面被丙酮沾濕。最後再讓丙酮從尾端排出至樣品容器中，亦可使用漏斗來輔助上述程序。清洗採樣管時將採樣管置於傾斜的位置，然後用丙酮從採樣管的頂端沖入並轉動採樣管，再用非金屬的刷子刷洗整個採樣管 3 次。將樣品容器聯接至採樣管尾端，再使用丙酮及非



金屬的刷子清洗採樣管內部的表面，再用刷子刷到看不見粒狀物流入樣品容器中為止。用丙酮清洗之前所用的刷子，然後定量收集這些樣品容器中的清洗液。最後再用丙酮清洗採樣管一次。

- (3) 清洗採樣管時最好有兩人操作以減少樣品的損失。在採樣進行時要保持刷子的乾淨以避免污染。用丙酮及非金屬的刷子刷洗濾紙固定器前半段內部的表面。清洗每一個表面至少要 3 次以上，而且必須將所有可見的粒狀物去除。最後再用刷子清洗濾紙固定器一次。然後將所有的丙酮清洗物及粒狀物質收集在樣品容器中，並將蓋子蓋緊以避免丙酮漏出，並將其液體的高度標示以便查知在輸送時是否有外漏的現象發生。再將其內容物成份清楚標示。

#### 6. 3 號樣品儲存容器（採樣管清洗液）

清洗採樣管時要保持採樣管的清潔並避免污染。用 100 mL 的 0.1 N 硝酸清洗吸氣嘴、採樣管套環、採樣管內管以及濾紙固定器的前半段並將清洗液置於樣品儲存容器中。

#### 7. 4 號樣品儲存容器（衝擊瓶一號至三號）

由於可能涉及大量的液體，可將衝擊瓶一號至三號的溶液置入一個以上的容器中。以量筒精確量測一至三號衝擊瓶的液體體積至 0.5 mL，以計算氣體樣品的水汽含量。以 100 mL 的 0.1 N 硝酸清洗一至三個衝擊瓶、濾紙支撐體、濾紙固定器的後半段以及聯結的所有玻璃器。

#### 8. 5A 號樣品儲存容器（0.1 N 硝酸），5B 號（高錳酸鉀／過氧化氫吸收液）和 5C 號（8 N 鹽酸清洗及稀釋液）

- (1) 當進行汞之檢測時，將四號衝擊瓶（位於兩個高錳酸衝擊瓶之前者）內之液體移至量筒中，精確量測其體積至 0.5 mL，以計算氣體樣品的水汽含量。將試液移入 " 5A 號樣品儲存容器 " 中，然後用 100 mL 的 0.1 N 硝酸清洗衝擊瓶並將清洗液移入 " 5A 號樣品儲存容器 "。

- (2) 將兩個高錳酸衝擊瓶內之液體移入量筒中，精確量測其體積至 0.5 mL，以計算氣體樣品的水汽含量。將酸化高錳酸鉀溶液移入 " 5B 號樣品儲存容器 " 中，然後用 100 mL 之酸化高錳酸鉀溶液清洗兩個高錳酸衝擊瓶以及聯結的玻璃器皿 3 次（每次約 33 mL）。然後將所有的清洗液及疏鬆的沉澱物移入 " 5B 號樣品儲存容器 " 中。
- (3) 同樣的用 100 mL 的試劑水清洗兩個高錳酸衝擊瓶以及聯結的玻璃器皿至少 3 次以上。然後將清洗液移入 " 5B 號樣品儲存容器 " 中，再將其液體的高度及內容物成份清楚標示。注意：由於高錳酸鉀容易和酸反應，所以可能會有壓力積蓄在樣品儲存瓶中。在操作時不要將樣品儲存瓶充填的太滿，並小心地將過多的壓力釋放。可在儲存瓶蓋及鐵氟龍內襯上加鑽 No. 70 — 72 的鑽孔。
- (4) 用試劑水沖洗直至未見沉澱物殘留，若仍有沉澱物殘留在衝擊瓶的表面，則使用 25 mL 8 N 的鹽酸沖洗，並將其清洗液置於個別的樣品儲存容器中，並標示 " 5C 號樣品儲存容器 "（含 200 mL 的試劑水）。其步驟為：先將 200 mL 的試劑水置於儲存容器中，然後用 8 N 的鹽酸沖洗衝擊瓶壁（邊轉動衝擊瓶），使整個衝擊瓶內部的表面接觸到鹽酸。使用 25 mL 8 N 的鹽酸沖洗兩個高錳酸衝擊瓶，先清洗第一個衝擊瓶，再把清洗第一個衝擊瓶的清洗液移入第二個衝擊瓶內，清洗後置於容器之中。再將容器的液位作標示以便查知在輸送時是否有外漏發生。

#### 9. 6 號樣品儲存容器（矽膠）

注意矽膠的顏色是否改變，以檢查其是否失效，並將其狀況清楚標示。再將矽膠從衝擊瓶移入儲存容器中並將其蓋子封好。並以天平精稱其重量至 0.5 g。

10. 7 號樣品儲存容器（丙酮空白）

如果要量測粒狀物的排放，在檢測時至少要作一次下列測試。將 100 mL 用以回收樣品的丙酮置於 " 7 號樣品儲存容器 " 中，並將其封好。

11. 8A 號樣品儲存容器（0.1 N 硝酸空白）

在檢測時至少要作一次下列測試。將 300 mL 0.1 N 用以回收樣品的硝酸置於 " 8A 號樣品儲存容器 " 中，並將其封好。

12. 8B 號樣品儲存容器（試劑水空白）

在檢測時至少要作一次下列測試。將 100 mL 用以回收樣品的試劑水置於 " 8B 號樣品儲存容器 " 中，並將其封好。

13. 9 號樣品儲存容器（5 % 的硝酸及 10 % 的過氧化氫空白）

在檢測時至少要作一次下列測試。將 200 mL 用於衝擊瓶試劑的 5 % 硝酸及 10 % 過氧化氫置於 " 9 號樣品儲存容器 " 中，並將其封好。

14. 10 號樣品儲存容器（酸化高錳酸鉀空白）

在檢測時至少要作一次下列測試。將 100 mL 用於回收樣品之酸化高錳酸鉀試劑置於 " 10 號樣品儲存容器 " 中。

15. 11 號樣品儲存容器（8 N 鹽酸空白）

在檢測時至少要作一次下列測試。將 200 mL 的試劑水置於 " 11 號樣品儲存容器 " 中，然後小心地將 25 mL 的 8 N 鹽酸加入並攪拌均勻，並將其封好。

16. 12 號樣品儲存容器（濾紙樣品空白）

在檢測時至少要作一次下列測試。將 3 張和採樣規格相同且未使用過的濾紙置入培養皿中標明 " 12 號樣品儲存容器 " 中，並將其封好。

（三）樣品保存

略。

## 七、步驟

### (一) 樣品消化及前處理

1. 將所有的液位及成份標示以便查知在輸送過程中是否發生洩漏。如有洩漏，將其視為無效樣品或經主管人員核可後對其數據作必要之修正。樣品序列的組成、樣品之準備及採樣程序可參考圖三。

#### 2. 1 號樣品儲存容器（濾紙樣品）

將濾紙裁成每個重量約 0.5 g 的小塊，並將其置於個別的微波消化裝置或高壓消化釜中。在每一個消化瓶加入 6 mL 濃硝酸及 4 mL 濃氫氟酸。然後以微波加熱 12 — 15 分鐘，其順序為先用微波加熱 2 — 3 分鐘再關掉電源並靜置 2 — 3 分鐘再用微波加熱 2 — 3 分鐘，重覆以上步驟直到達 12 — 15 分鐘為止（這個程序在消化功率 600 瓦時大約維持 24 — 30 分鐘），此外加熱的時間大致是取決於欲消化樣品的數目，當吸收液回流至 vessel 表示已充分加熱。以高壓分解釜加熱時，其溫度多設定在 140 °C，時間為 6 小時。待樣品冷卻至室溫後，再將其試液和七、(一)、4 中的酸性已消化採樣管之清洗液合併。

#### 3. 2 號樣品儲存容器（丙酮清洗液）

將液位及成份標示以便查知在輸送時是否有洩漏。如有洩漏，將其視為無效樣品或經主管人員核可後對其數據作必要之修正。精確量測體積至 1 mL 或精稱至 0.5 g。在移出的過程中將其內含物倒入已以酸清洗過的 250 mL 燒杯內，同時在室壓室溫下使其蒸發乾燥。如果要檢測粒狀物的排放，要使其乾燥 24 小時以上（不能直接加熱），並精稱至 0.1 mg。在溶解其殘餘物時可使用 10 mL 的濃硝酸。在進行七、(一)、4 樣品之前將所有的溶液及粒狀物數量作加總。

#### 4. 3 號樣品儲存容器（採樣管清洗液）

確認其樣品的 pH 值為 2 或更低。如果其 pH 值不在此範圍之內，小心地加入濃硝酸將其酸化並使 pH 值達到 2。用試劑水將樣品沖入燒杯中並用錶玻璃將燒杯口覆蓋。以加熱板加熱

(其溫度要低於其沸點)，使得樣品的體積減少至 20 mL。再將樣品用微波壓力消化器或高壓消化釜消化。然後將 6 mL 濃硝酸及 4 mL 濃氫氟酸加入消化瓶中如同七、(一)、2 所敘之程序，將試液和七、(一)、2 經過濾的酸消化液合併。本樣品稱為 " Sample Fraction 1 "，並將其合併之樣品以 Whatman 541 的濾紙過濾再加試劑水稀釋至 300 mL (或稀釋至適當之體積)。此稀釋樣品稱為 " Analytical Fraction 1 "，並精確量測及記錄其體積至 0.1 mL。再將其樣品分出大約 50 mL 稱為 " Analytical Fraction 1B "，剩下的 250 mL 樣品則稱為 " Analytical Fraction 1A "。並用 ICP — AES 或 AAS 對 " Analytical Fraction 1A " 檢測除了汞之外的待測金屬。" Analytical Fraction 1B " 則用以檢測前半段汞的含量。

#### 5. 4 號樣品儲存容器 (一至三號衝擊瓶)

精確量測及記錄其樣品體積至 0.5 mL，並將其樣品稱為 " Sample Fraction 2 "。再將其樣品分出 75 — 100 mL 用以檢測汞，本樣品稱為 " Analytical Fraction 2B "。而 " 4 號樣品儲存容器 " 所剩下的樣品則稱為 " Sample Fraction 2A "。" Sample Fraction 2A " 消化後可產生 " Analytical Fraction 2A "，其體積大約為 150 mL。對 " Analytical Fraction 2A " 檢測除了汞之外的金屬。首先驗證 " Sample Fraction 2A " 的 pH 值為 2 或更低。如果其 pH 值不在此範圍之內，小心地加入濃硝酸將其酸化，使 " Sample Fraction 2A " 的 pH 值達到 2。再用試劑水將 " Sample Fraction 2A " 移入燒杯中並以錶玻璃將燒杯口覆蓋。用加熱板加熱 (溫度要低於其沸點)，直至 " Sample Fraction 2A " 的體積減少至剩下 20 mL。然後以下列程序進行消化。

(1) 傳統的消化程序。加入 30 mL 50 % 的硝酸至 " Sample Fraction 2A " 中，再用加熱板加熱 (溫度要低於其沸點) 30 分鐘。加入 10 mL 3 % 的過氧化氫再加熱 10 分鐘。加入 50 mL 的熱水並將其樣品加熱 20 分鐘，待樣品冷卻後將其過濾，再用試劑水稀釋至 150 mL (或適當之體積)。此稀釋樣品稱為 " Analytical Fraction 2A "。精確量測及記錄樣品體積至 0.1 mL。

(2) 微波消化程序。加入 10 mL 50 % 的硝酸，並以 600 watts

的功率加熱 1 — 2 分鐘。再將其電源關掉靜置 1 — 2 分鐘，重覆其步驟直到總時間達 6 分鐘（取決於欲消化樣品的數目），如同七、（一）、2 所描述的程序一樣。當樣品冷卻後加入 10 mL 3 % 的過氧化氫再加熱 2 分鐘。加入 50 mL 的熱水並將其樣品加熱 5 分鐘，待樣品冷卻後再將其過濾，並以試劑水稀釋至 150 mL。此稀釋樣品稱為 " Analytical Fraction 2A "。精確量測及記錄樣品體積至 0.1 mL。

6. 5A 號樣品儲存容器（四號衝擊瓶）、5B 及 5C 號樣品儲存容器（五號及六號衝擊瓶）

- （1）將樣品分別保存於 " 5A、5B 及 5C 號樣品儲存容器 " 中。量測及記錄 5A 的體積使其精確至 0.5 mL，並將 " 5A 號樣品儲存容器 " 的成份標示，此為 " Analytical Fraction 3A "。
- （2）將 " 5B 號樣品儲存容器 " 成份中所有的棕色二氧化錳沉澱移出並利用 Whatman 40 濾紙將其過濾。再用試劑水將其稀釋至 500 mL（在 500 mL 的量瓶中）。將濾紙保留（含棕色二氧化錳沉澱物）以便進行消化，並將剛從樣品 " 5B 號儲存容器 " 過濾出的 500 mL 過濾液標示為 " Analytical Fraction 3B "。在過濾後 48 小時內對 " Analytical Fraction 3B " 檢測汞。
- （3）將含棕色二氧化錳沉澱物的濾紙置於適當大小的開口容器中，其容器可以讓濾紙消化時所產生出來任何型態含氯氣體釋放出來；在可將消化二氧化錳時所產生的氣體全部移除的抽氣櫃中加入 25 mL 8 N 鹽酸至濾紙中，使其在室溫下消化至少 24 小時。利用 Whatman 40 濾紙將 " 5C 號樣品儲存容器 " 內的成份過濾，並將其試液移入 500 mL 的量瓶中。然後用 Whatman 40 濾紙將經消化過的棕色二氧化錳過濾，並將其試液移入先前的 500 mL 的量瓶中，再用試劑水稀釋至 500 mL。將 Whatman 40 濾紙棄置。此合併的鹽酸稀釋液稱為 " Analytical Fraction 3C "。

7. 6 號樣品儲存容器（矽膠）

使用天平將其使用過的矽膠(衝擊瓶內的矽膠)精稱至 0.5 g。

## (二) 樣品分析

1. 每採一個樣品，會產生 7 個各別的分析樣品。其中 2 個樣品是針對汞除外之金屬，其他 5 個樣品則是針對汞，分析架構列於圖三中。最初兩個分析的樣品，標示為 " Analytical Fractions 1A 及 1B "，此消化樣品是由採樣組合之前半段所收集(圖三所示)。“Analytical Fractions 1A”可藉由 ICP — AES、ICP — MS 或 AAS 進行分析，其分析方法分別描述於七、(二)、2 及七、(二)、3；“Analytical Fractions 1B”是針對採樣組合之前半段樣品中汞的分析，其分析方法描述於七、(二)、4。而採樣組合的後半段則為第 3 至第 7 個分析樣品，第 3 個及第 4 個分析樣品，標示為 " Analytical Fractions 2A 及 2B "，這些樣品係由第一衝擊瓶(去除水分)及第二、三衝擊瓶(硝酸／過氧化氫，若有使用)而來。“Analytical Fractions 2A”可藉由 ICP — AES、ICP — MS 或 AAS 進行重金屬分析(除汞外)；“Analytical Fractions 2B”是針對汞的分析。第 5 個至第 7 個分析樣品，標示為 " Analytical Fractions 3A、3B 及 3C "，這些樣品包含第四衝擊瓶(空瓶)及第五、六衝擊瓶(硫酸／高錳酸鉀)的吸收液及沖洗液。這些樣品是用於汞的分析，其分析方法描述於七、(二)、4。採樣組合的後半段所捕集到的汞含量，是取決於 " Analytical Fractions 2B、3A、3B 及 3C " 的總合。而 " Analytical Fractions 1A 及 2A " 可在分析前先按比例進行混合。

## 2. ICP — AES 及 ICP — MS 分析

藉由 ICP — AES 分析 " Analytical Fractions 1A 及 2A "。各元素分析的建議波長列於下表：

金屬元素	波長 (nm)	金屬元素	波長 (nm)
鋁	308.215	銅	328.754
銻	206.833	鐵	259.940
砷	193.696	鉛	220.353
鉍	455.403	錳	257.610
鉍	313.042	鎳	231.604

鎘	226.502	磷	214.914
鉻	267.716	硒	196.026
鈷	228.616	銀	328.068
鋅	213.856	鉍	190.864

開始分析所有樣品中的待測金屬（汞除外）時，如果樣品中含有鐵及鋁，應稀釋至 50 ppm 以下，以減少其對砷、鎘、鉻及鉛的光譜干擾。

注意：當分析含 HF 基質之樣品時，應使用 alumina torch；由於所有的前半段樣品含有 HF，因此應使用 alumina torch。

### 3. AAS 及 GFAAS 分析

可以 AAS 或 GFAAS 對 " Analytical Fractions 1A, 2A " 中之待測金屬進行分析。關於 AAS 之操作程序及樣品分析，可參照 NIEA W306.50A 之七、(二) 至 (三) 之步驟；GFAAS 則可參照 NIEA W306.50A 之七、(三) 及七、(五) 之步驟。

### 4. CVAAS 進行汞分析

- (1) 可以 CVAAS 對 " Analytical Fractions 1B, 2B, 3A, 3B, 及 3C " 中之汞進行分析。關於儀器操作程序、及樣品分析，可參照 NIEA W330.50A 之七、(一) 至 (三) 之步驟。
- (2) 進行汞分析程序時，對於每一個原樣品應慎選及記錄所抽取的量（範圍介於 1 mL 至 10 mL）。如果之前無法預估原樣品中汞的總量時建議可取 5 mL 的部份樣品先稀釋至 100 mL。樣品內汞的總量應低於 1 µg，即汞的總量應落於檢量線範圍內（0 ~ 1000 ng）。
- (3) 若讀值超過可量測範圍（包括在原樣品中取 1 mL 進行消化的情況下，亦超出檢量線範圍）時，原樣品應添加 0.15 % 的硝酸進行稀釋。之後再取 1 至 10 mL 的部份樣品（添加 0.15 % 硝酸的原樣品）進行消化及分析，則測值應可落於檢量線範圍內。

## 八、結果處理



## (一) 基本計算

包括乾式氣體體積、水汽體積及水分含量、吸氣嘴內徑選擇、排氣流速、排氣組成、乾排氣平均流量及等速吸引百分率等，可參照 NIEA A807.70C 之八、(二) 或其他適當方法。

## (二) 樣品中的金屬濃度 (汞除外)

1. 採樣組合前半段的金屬分析(汞除外)，" Analytical Fraction 1A "。經採樣組合前半段所收集的樣品 (Sample Fraction 1)，以計算式 — 1 分別計算各金屬的總量。

$$M_{fh} = C_{a1} F_d V_{soln,1} \dots\dots\dots \text{計算式 — 1}$$

其中  $M_{fh}$  = " Sample Fraction 1 " 中各金屬 (汞除外) 的總量， $\mu\text{g}$ 。

$C_{a1}$  = " Analytical Fraction 1A " 中金屬濃度 (由檢量線讀取)， $\mu\text{g} / \text{mL}$ 。

$F_d$  = 稀釋係數。

$V_{soln,1}$  = 消化樣品溶液之總體積 (" Analytical Fraction 1 ")， $\text{mL}$ 。

2. 採樣組合後半段的金屬分析(汞除外)，" Analytical Fraction 2A "。經採樣組合後半段所收集的樣品 (" Sample Fraction 2 ")，由計算式 — 2 分別計算各金屬的總量。

$$M_{bh} = C_{a2} F_a V_a \dots\dots\dots \text{計算式 — 2}$$

其中  $M_{bh}$  = " Sample Fraction 2 " 中各金屬 (汞除外) 的總量， $\mu\text{g}$ 。

$C_{a2}$  = " Analytical Fraction 2A " 中金屬濃度， $\mu\text{g} / \text{mL}$ 。

$F_a$  = 校正因子，其值為 " Sample Fraction 2 " 體積除以 " Analytical Fraction 2A " 體積。

$V_a$  = 消化樣品溶液之總體積 (即 Analytical Fraction 2A), mL。

3. 各金屬之總量 (汞除外)。由計算式 — 3 分別計算各金屬的總量。

$$M_t = (M_{fh} - M_{fhb}) + (M_{bh} - M_{bhb}) \dots\dots\dots \text{計算式 — 3}$$

其中  $M_t$  = 經採樣組合收集之各金屬的總量。

$M_{fhb}$  = 待測金屬之前半段試液的空白修正值。

$M_{bhb}$  = 待測金屬之後半段試液的空白修正值。

注意：如果  $M_{fhb}$  (前半段所測之空白值) 介於  $0.0 \sim "A" \mu\text{g}$  之間 [ " $A$ " 為  $0.217 \mu\text{g} / \text{cm.}^2$  乘以濾紙的面積 ]，則使用  $M_{fhb}$  校正  $M_{fh}$  值。若  $M_{fhb}$  超過 " $A$ "  $\mu\text{g}$  時，則在下列之 I 和 II 中取較大的值。

I : " $A$ "  $\mu\text{g}$

II : 在 (a)  $M_{fhb}$  與 (b) 5 % 的  $M_{fh}$  中取較小的值。

如果  $M_{bhb}$  (後半段之空白值) 介於  $0.0 \sim 1 \mu\text{g}$  之間，則使用  $M_{bhb}$  校正  $M_{bh}$  值。若  $M_{bhb}$  超過  $1 \mu\text{g}$  時，則在下列之 I 和 II 中取較大的值。

I :  $1 \mu\text{g}$

II : 在 (a)  $M_{bhb}$  和 (b) 5 % 的  $M_{bh}$  中取較小的值。

### (三) 樣品中的汞

1. 採樣組合前半段的汞分析，" Analytical Fraction 1B "。經採樣組合前半段所收集的樣品 (" Sample Fraction 1 ")，由計算式 — 4 計算汞的總量。

$$\text{Hg}_{fh} = \frac{Q_{fh}}{V_{f1B}} V_{\text{soln},1} \dots\dots\dots \text{計算式 — 4}$$

其中  $Hg_{fh}$  = " Sample Fraction 1 " 中汞的總量， $\mu g$ 。

$Q_{fh}$  = 汞含量， $\mu g$ 。" Analytical Fraction 1B " 之部份樣品經消化及分析後汞的含量。注意：例如在 " Analytical Fraction 1B " 中取部份樣品 10 mL 進行消化及分析（符合七、(二)、4），所得之讀值即為 10 mL 中汞的總量（ $Q_{fh}$ ）。

$V_{soln, 1}$  = " Analytical Fraction 1 " 總體積，mL。

$V_{f1B}$  = " Analytical Fraction 1B " 之部份樣品的總體積，mL。例如在 " Analytical Fraction 1B " 取 1 mL 的部份樣品，利用 0.15 % 的  $HNO_3$  稀釋至 50 mL（描述於七、(二)、4），使測值落於分析範圍內。則  $V_{f1B}$  即應為 0.02 mL。

2. 採樣組合後半段的汞分析，" Analytical Fraction 2B，3A，3B 及 3C "。

(1) 經採樣組合後半段所收集的樣品 (" Sample Fraction 2 ")，由計算式 — 5 分別計算汞的總量。

$$Hg_{bh2} = \frac{Q_{bh2}}{V_{f2B}} V_{soln, 2} \dots\dots\dots \text{計算式 — 5}$$

其中  $Hg_{bh2}$  = " Sample Fraction 2 " 中汞的總量， $\mu g$ 。

$Q_{bh2}$  = 汞的含量， $\mu g$ 。" Analytical Fraction 2B " 之部份樣品經消化及分析後汞的含量。注意：例如在 " Analytical Fraction 2B " 取 10 mL 進行消化及分析（符合七、(二)、4 及注意事項），所得之讀值即為 10 mL 中汞的含量（ $Q_{bh2}$ ）。

$V_{soln, 2}$  = " Analytical Fraction 2 " 的總體積，mL。

$V_{f2B}$  = " Analytical Fraction 2B " 的體積，mL。例如在 Analytical Fraction 2B 中取 1 mL

的部份樣品，利用 0.15 % 的  $\text{HNO}_3$  稀釋至 10 mL (描述於描述於七、(二)、4)，然後取 5 mL (稀釋後的溶液) 使測值落於分析範圍內。則  $V_{f2B}$  應為 0.5 mL。

(2) 針對 " Analytical Fraction 3A, 3B 及 3C "。利用計算式 — 6 計算後半段汞的總量。

$$Hg_{bh3(A,B,C)} = \frac{Q_{bh3(A,B,C)}}{V_{f3(A,B,C)}} V_{soln,3(A,B,C)} \dots\dots\dots \text{計算式 — 6}$$

其中  $Hg_{bh3(A,B,C)}$  = 分別收集於 " Analytical Fraction 3A, 3B 及 3C " 中的汞總量， $\mu\text{g}$ 。

$Q_{bh3(A,B,C)}$  = 汞含量， $\mu\text{g}$ 。" Analytical Fraction 3A, 3B 及 3C " 之部份樣品經消化及分析後汞的含量 (參照於先前在八、(三)、1 及八、(三)、2 之注意事項，描述其 " Q " 及相同的計算方法。)

$V_{f3(A,B,C)}$  = " Analytical Fraction 3A, 3B 及 3C " 之個別進行分析的體積，mL。

$V_{soln,3(A,B,C)}$  = " Analytical Fraction 3A, 3B 及 3C " 之個別的總體積，mL。

(3) 利用計算式 — 7 計算經採樣組合後半段所收集的樣品中汞的總量。

$$Hg_{bh} = Hg_{bh2} + Hg_{bh3A} + Hg_{bh3B} + Hg_{bh3C} \dots \text{計算式 — 7}$$

其中  $Hg_{bh}$  = 經採樣組合後半段所收集的樣品中汞的總量， $\mu\text{g}$ 。

3. 採樣過程中所收集的汞。利用計算式 — 8 計算所有採樣組合所得樣品中汞的總量， $\mu\text{g}$ 。

$$Hg_t = (Hg_{fh} - Hg_{fhh}) + (Hg_{bh} - Hg_{bhb}) \dots \text{計算式 — 8}$$

其中  $Hg_t$  = 經採樣組合所收集的樣品中汞的總量， $\mu\text{g}$ 。

$Hg_{fhh} =$  前半段試液的空白修正值， $\mu g$ 。

$Hg_{bhh} =$  後半段試液的空白修正值， $\mu g$ 。

注意：若總空白修正值 ( $Hg_{fhh} + Hg_{bhh}$ ) 的範圍介於  $0.0 \sim 0.6 \mu g$ 。則使用總空白修正值 ( $Hg_{fhh} + Hg_{bhh}$ ) 來校正  $Hg_{fh} + Hg_{bh}$ ，若超過  $0.6 \mu g$  時，則在 I 和 II 中取較大的值。

I :  $0.6 \mu g$

II : 在 (a) ( $Hg_{fhh} + Hg_{bhh}$ ) 和 (b) 5 % 的  $Hg_{fh} + Hg_{bh}$  中取較小的值。

(四) 各個金屬在排放管道氣中的濃度。利用計算式 — 9 計算各金屬在排放管道氣中的濃度 (乾基及標準狀態下)

$$C_s = \frac{K_4 M_t}{Vm_{(std)}} \dots\dots\dots \text{計算式 — 9}$$

其中  $C_s =$  各金屬在排放管道氣中的濃度， $mg / dscm$

$K_4 = 10^{-3} mg / \mu g$ 。

$M_t =$  所有採樣組合所收集的樣品中各金屬的總量， $\mu g$ 。  
(進行汞的計算時，由  $Hg_t$  取代  $M_t$ )

$Vm_{(std)} =$  經過換算 (乾基及標準狀態下) 後的樣品體積。

## 九、品質管制

### (一) 採樣品質管制

#### 1. 採樣儀器校正

設備校正是維持數據品質最重要方式之一，包括採樣管之吸氣嘴、皮托管、量測系統、採樣管加熱器、溫度計、量測系統的測漏及大氣壓力計等採樣設備，參照 NIEA A807.70C 之九、(一)、1 之規定。

## 2. 野外試劑空白

關於野外試劑空白之製備（7 號至 12 號樣品儲存容器），描述於六、（三）、10 至六、（三）、16。空白樣品之消化及分析參照七、（一）及七、（二）之步驟。

- （1）按照六、（三）、4 對 Container No. 12 的濾紙進行消化及分析，按照六、（三）、5 對 Container No. 7 的 100 mL 試液進行消化及分析，以及按照六、（三）、6 對 Container No. 8A 的 100 mL 試液進行消化及分析。以上步驟可產生 " Analytical Fraction 1A 及 1B " 的空白。
- （2）將 Container No. 8A 的 100 mL 及 Container No. 9 的 200 mL 合併，然後根據六、（三）、7 的步驟將前項所合併的體積作消化及分析。此步驟可產生 " Analytical Fraction 2A 及 2B " 的空白。
- （3）將 Container No. 8A 的 100 mL 試液作消化及分析。此步驟可產生 " Analytical Fraction 3A " 的空白。
- （4）將 Container No. 10 的 100 mL 及 Container No. 8B 的 33 mL 合併產生 " Analytical Fraction 3B " 的空白。參考六、（三）、8 Container No. 5B 中所描述的將合併的 133 mL 予以過濾；並在過濾 48 小時內分析此項空白之汞含量，同時計算空白量時以 400 mL 當作空白體積而其他分析空白計算則以真實體積。
- （5）從 " Analytical Fraction 3B " 的空白樣品中取出已過濾棕色二氧化錳（ $\text{MnO}_2$ ）沉澱物的濾紙進行消化，並參考六、（三）、8 的程序。然後利用 Whatman 40 的濾紙將 Container No. 11 內的成份及消化物過濾，再用試劑水將其稀釋至 500 mL（在 500 mL 的量瓶中）。這些步驟可產生 " Analytical Fraction 3C " 的空白。
- （6）根據七、（二）、2 或七、（二）、3 檢測 " Analytical Fraction Blanks 1A 及 2A " 的空白。根據七、（二）、4 分析 " Analytical Fraction Blanks 1B、2B、3A、3B 及 3C " 的空白。分析 " Analytical Fraction 1A "

的空白，可產生前半段待測金屬（除了汞之外）的空白修正值。而分析 " Analytical Fraction 2A " 的空白，可產生後半段待測金屬（除了汞之外）的空白修正值。而分別分析 " Analytical Fraction Blanks 2B、3A、3B 及 3C " 的空白，可產生前半段汞的空白修正值。

## （二）樣品品質管制

### 1. ICP — AES 及 ICP — MS 分析

- （1）校正：準備五、（五）3. 中所列的標準品，並以製造商建議之程序校正儀器，然後每一小時檢查一次校正。如果儀器對標準品濃度之再現性相差 10 % 以上，應執行完整的校正程序。
- （2）一般進行污染源檢測主要在執行下列品質管制措施：兩項儀器標準檢測、兩項空白校正、一項開始分析時之干擾測試（標準添加方法應落於 25 % 以內）、分析一品質管制樣品用以檢查校正標準的準確度（必須在校正標準的 25 % 之內）以及一項重覆分析（必須落在平均值的 20 % 之內否則重覆分析所有的樣品）。

### 2. AAS 分析（包括 GFAAS 及 CVASS）

- （1）校正：準備五、（五）中所列的標準品，並以製造商建議之程序校正儀器。重覆對標準溶液進行測試並用其平均值計算檢量線。大約檢測每 10 — 12 個樣品應對其儀器進行再校正。
- （2）使用 AAS 或 GFAAS 分析待測金屬時，所有的樣品應重覆分析。對至少一個前半段樣品及一個後半段的樣品或一個合併的樣品執行基質添加。如果其回收率低於 75 % 或高於 125 %，則使用標準添加法分析所有的樣品。另再分析一個品質管制樣品以檢查校正標準品的準確度。其結果如超過 20 %，重新進行校正程序。另外亦可參考 NIEA W306.50A 及 NIEA W303.50 T 第九章之規定。
- （3）CVAAS 分析汞：所有的樣品應重覆分析。並進行品質管制樣品之分析以確認校正標準品的準確度。其結果如超

過 15 %，重新進行校正。對樣品執行基質添加試驗，如果超過 25 %，則使用標準添加法分析所有的樣品。另外可參照 NIEA A330.50A 第九章之規定。

#### 十、精密度及準確度

略。

#### 十一、參考資料

- (一)「Determination of Metals Emissions from Stationary Sources」, U.S. EPA Method 29 Mar., 1999.
- (二) Standard Methods for the Examination of Water Wastewater, 15th Edition, Method 303F. 1980.
- (三) Test Methods for Evaluating Solid Waste: Physical / Chemical Methods. SW-846, Third Edition.. with updates I, II, II A and II B , U.S. EPA Methods 6010, 6020, 7000, 7041, 7060, 7131, 7421, 7470, 7740, and 7841, September 1986.
- (四) Code of Federal Regulations, Title 40, Part 136, Appendix C. U.S. EPA Method 200.7 July 1, 1987.
- (五) Code of Federal Regulations, Title 40, Part 60, Appendix A, U.S. EPA Methods 1 through 5 July 1, 1991.
- (六) Code of Federal Regulations, Title 40, Part 61, Appendix B, U.S. EPA Method 101A July 1, 1991.
- (七) 行政院環境保護署檢測方法，" 排放管道中粒狀污染物採樣及其濃度測定方法 "，NIEA A101.7 譯。
- (八) 行政院環境保護署檢測方法，" 排放管道中戴奧辛及口夫 喃採樣方法 "，NIEA A807.70C。
- (九) 行政院環境保護署檢測方法，" 水中汞檢測方法 — 冷蒸氣原子吸收光譜法 "，NIEA A330.50A。
- (十) 行政院環境保護署檢測方法，" 水中金屬檢測方法——電熱式原子吸收光譜法 "，NIEA W303.50T。



(十一) 行政院環境保護署檢測方法，" 水中銀、鎘、鉻、銅、鐵、錳、鎳、鉛及鋅檢測方法--火焰式原子吸收光譜法 "，NIEA W306.50A。

註一：本方法中提及之參考方法內容及編碼以環境保護署最新公告者為準。

表四 排放管道樣品前半部、後半部及所有樣品的的方法偵測極限( $\mu\text{g} / \text{m}^3$ )，  
使用 ICP — AES 及 AAS 分析儀器

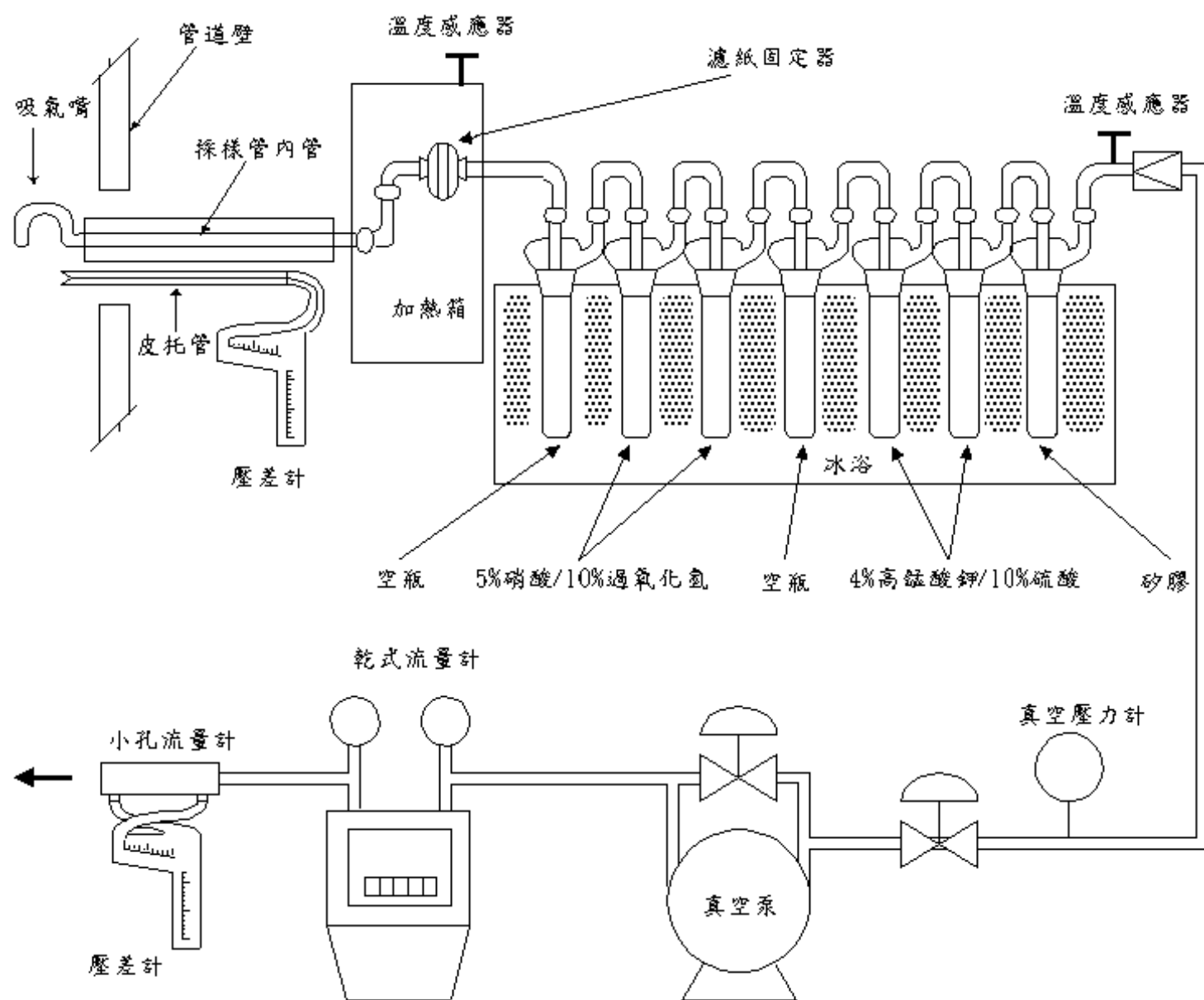
金屬	前半段樣品： 採樣管及濾紙	後半段樣品： 1 至 3 號衝擊瓶	後半段樣品： 4 至 6 號衝擊瓶 <sup>a</sup>	總採樣組合
Sb	<sup>1</sup> 7.7 (0.7)	<sup>1</sup> 3.8 (0.4)		<sup>1</sup> 11.5 (1.1)
As	<sup>1</sup> 12.7	<sup>1</sup> 6.4 (0.1)		<sup>1</sup> 19.1 (0.4)
Ba	0.5	0.3		0.8
Be	<sup>1</sup> 0.07 (0.05)	<sup>1</sup> 0.04 (0.03)		<sup>1</sup> 0.11 (0.08)
Cd	<sup>1</sup> 1.0 (0.02)	<sup>1</sup> 0.5 (0.01)		<sup>1</sup> 1.5 (0.03)
Cr	<sup>1</sup> 1.7 (0.2)	<sup>1</sup> 0.8 (0.1)		<sup>1</sup> 2.5 (0.3)
Co	<sup>1</sup> 1.7 (0.2)	<sup>1</sup> 0.8 (0.1)		<sup>1</sup> 2.5 (0.3)
Cu	1.4	0.7		2.1
Pb	<sup>1</sup> 10.1 (0.2)	<sup>1</sup> 5.0 (0.1)		<sup>1</sup> 15.1 (0.3)
Mn	<sup>1</sup> 0.5 (0.2)	<sup>1</sup> 0.2 (0.1)		<sup>1</sup> 0.7 (0.3)
Hg	<sup>2</sup> 0.06	<sup>2</sup> 0.3	<sup>2</sup> 0.2	<sup>2</sup> 0.56
Ni	3.6	1.8		5.4
P	18	9		27
Se	<sup>1</sup> 18 (0.5)	<sup>1</sup> 9 (0.3)		<sup>1</sup> 27 (0.8)
Ag	1.7	0.9 (0.7)		2.6
Tl	<sup>1</sup> 9.6 (0.2)	<sup>1</sup> 4.8 (0.1)		<sup>1</sup> 14.4 (0.3)
Zn	0.5	0.3		0.8

<sup>a</sup> 只針對 Hg 分析。

<sup>1</sup> 針對 GFAAS 分析之偵測極限。

<sup>2</sup> 針對 CVAAS 分析之偵測極限，對於後半段樣品及總採樣樣品的評估。  
參照 Sections 2.2 及 5.4.3。

NOTE：真實煙道排氣樣品的偵測極限可能不同於上表所列。



圖一 採樣組裝圖

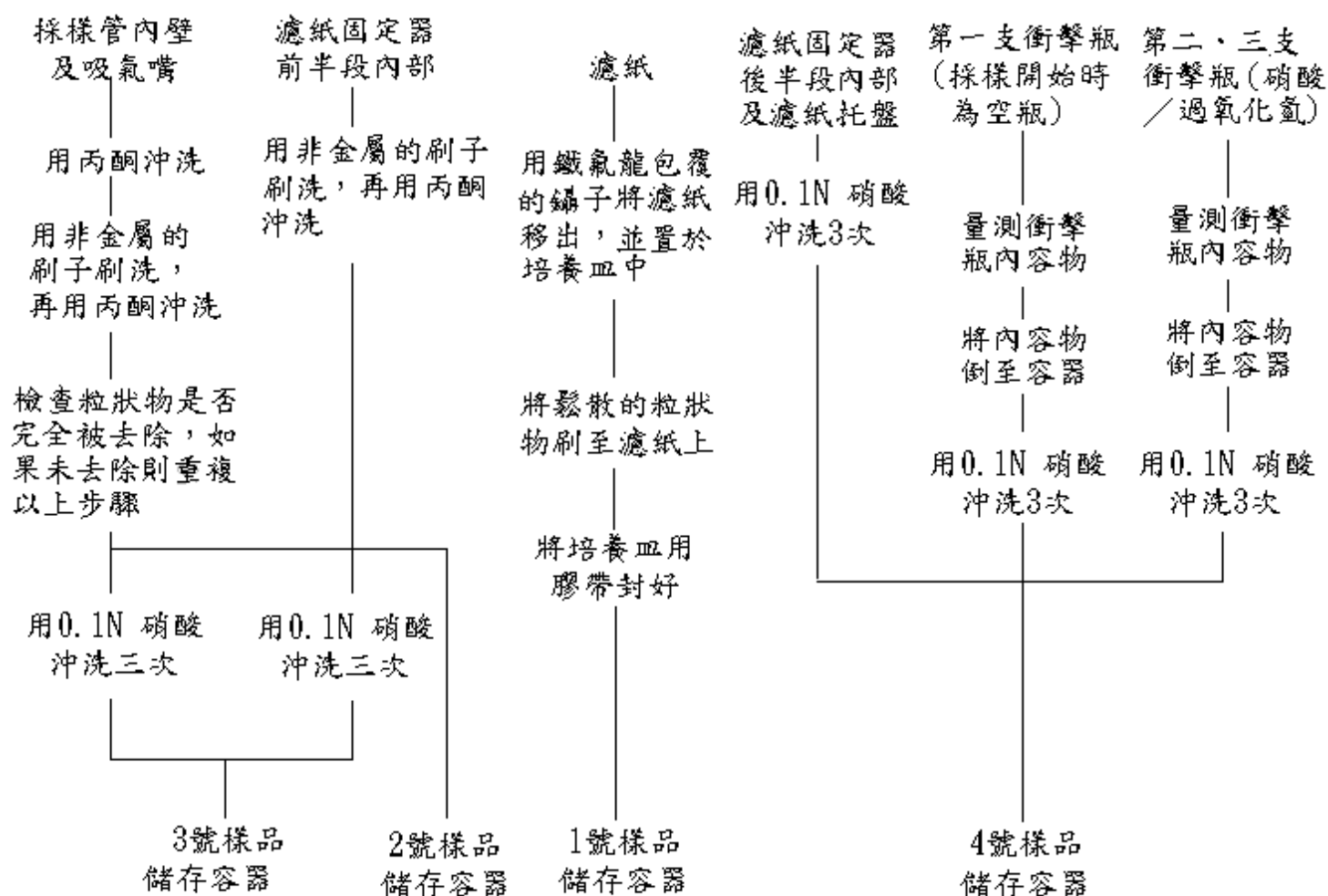


圖 二 樣品回收程序圖

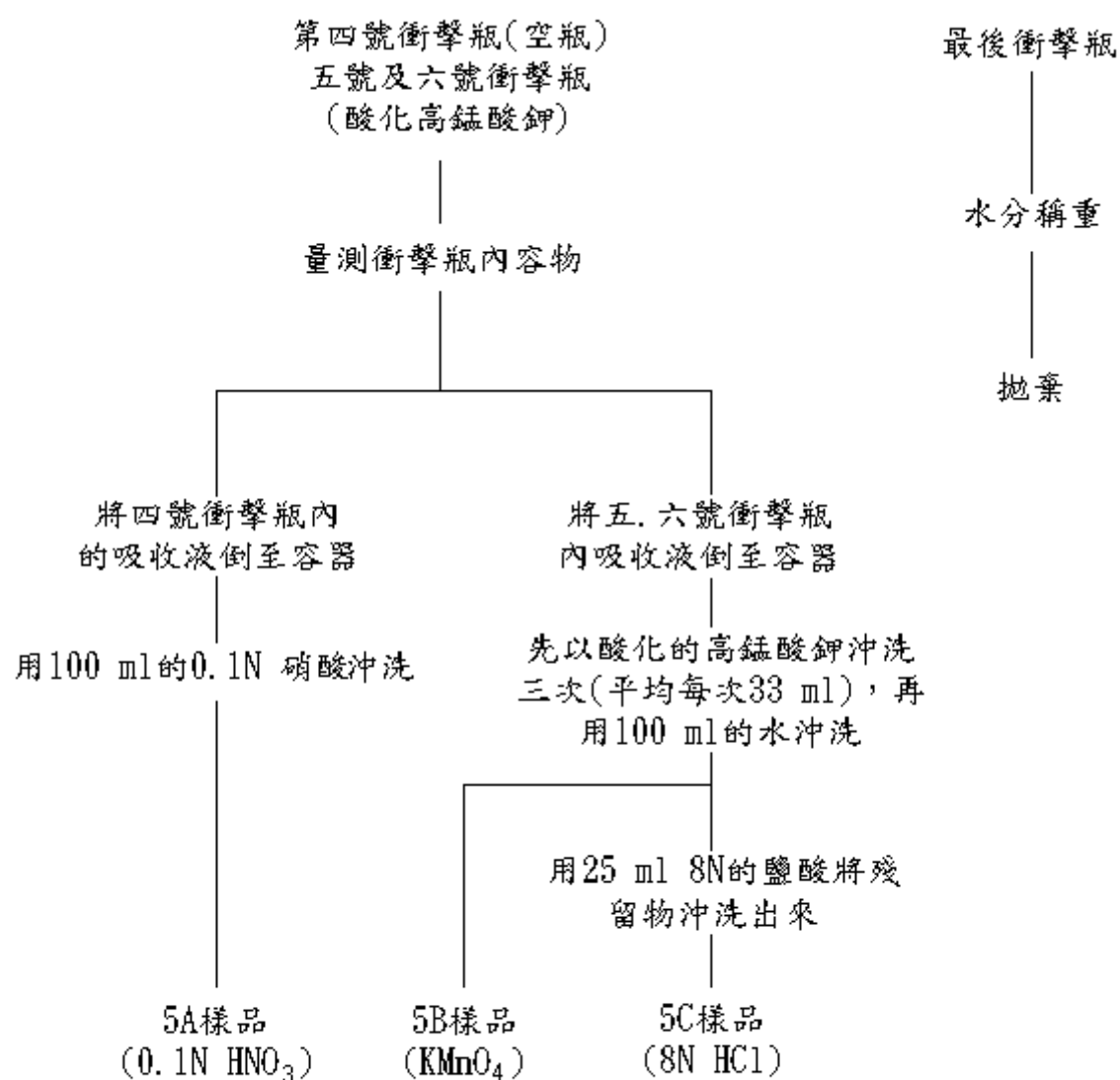


圖 二 樣品回收程序圖(續)

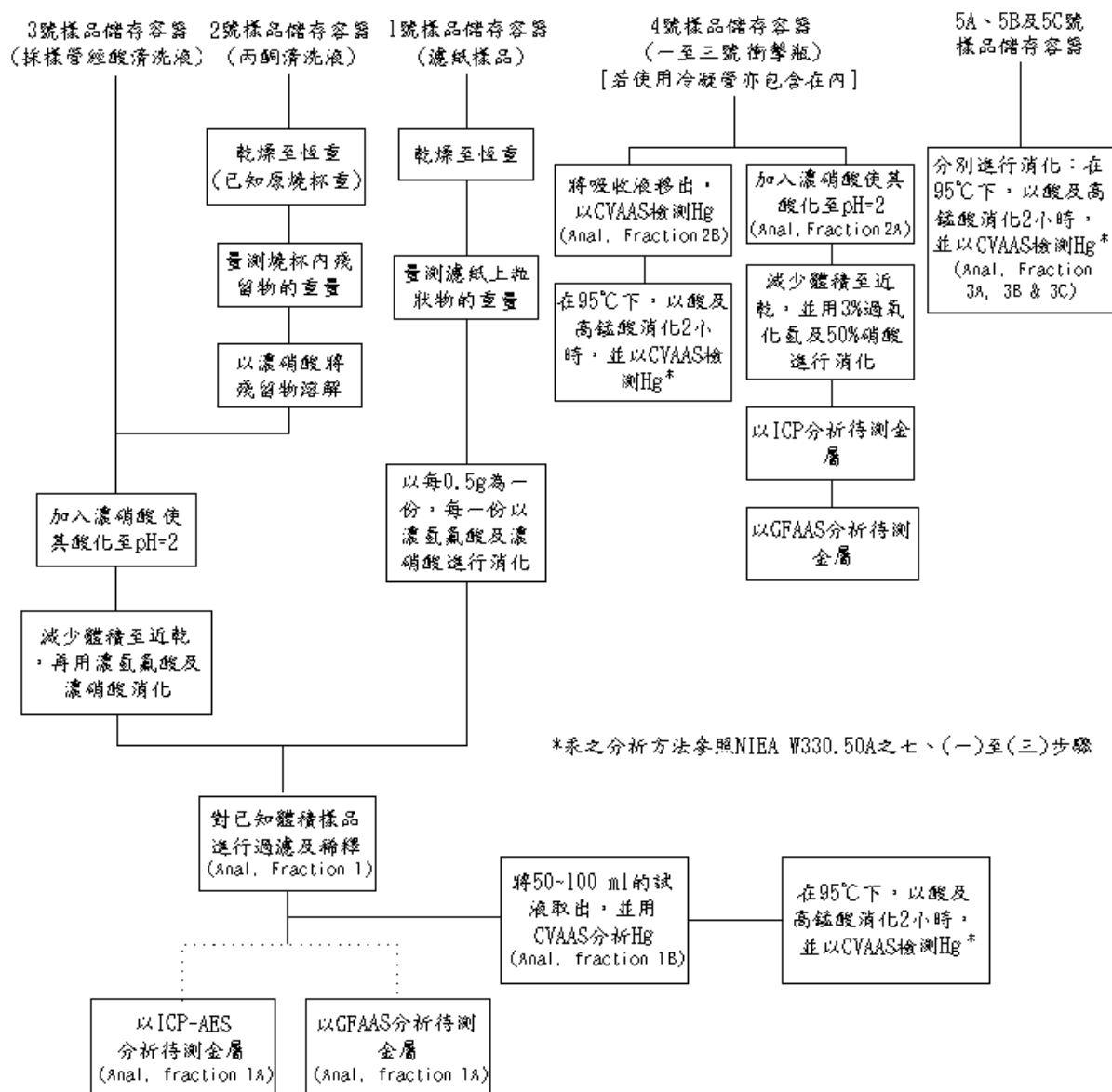


圖 三 樣品準備及分析架構圖